

Hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft hochtransparente Kunststoffmaterialien, die durch einen Gehalt an
5 nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Kunststoffmaterialien sowie deren Verwendung.

Die Kennzeichnung von Kunststoffen durch Lasermarkierung
10 wie auch das Schweißen von Kunststoffteilen mittels Laserenergie ist an sich bekannt. Beides wird durch Absorption der Laserenergie im Kunststoffmaterial entweder direkt durch Wechselwirkung mit dem Polymer oder indirekt mit einem dem Kunststoffmaterial zugesetzten
15 lasersensitiven Mittel bewirkt. Das lasersensitive Mittel kann ein organischer Farbstoff oder ein Pigment sein, welches durch Absorption der Laserenergie eine lokale sichtbare Verfärbung des Kunststoffes bewirkt. Es kann auch eine Verbindung sein, die bei Bestrahlung mit Laserlicht
20 von einer unsichtbaren, farblosen in eine sichtbare Form umgewandelt wird. Beim Laserschweißen wird das Kunststoffmaterial durch Absorption der Laserenergie im Fügebereich so stark erwärmt, dass das Material aufschmilzt und beide Teile miteinander verschweißen.

25 Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in nahezu allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen etwa Produktionsdaten, Chargennummern, Verfallsdaten, Produktkennungen, Barcodes, Firmenlogos etc. aufgebracht werden. Gegenüber konventionellen Kennzeichnungstechniken
30 wie Drucken, Prägen, Stempeln, Etikettieren ist die Lasermarkierung deutlich schneller, da berührungslos arbeitend, präziser und ohne weiteres auch auf nicht planen Oberflächen aufzubringen. Da die Lasermarkierungen unter der Oberfläche im Material erzeugt werden, sind diese

dauerhaft, haltbar und wesentlich sicherer gegenüber Entfernung, Veränderung oder gar Fälschung. Kontakt mit anderen Medien, etwa bei Flüssigkeitsbehältern und Verschlüssen, ist aus diesem Grund - unter der
5 selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Kunststoffmatrix beständig ist - ebenfalls unkritisch. Sicherheit und Dauerhaftigkeit von Produktionskennungen sowie Kontaminationsfreiheit sind äußerst wichtig etwa bei Verpackungen von Pharmazeutika, Lebensmitteln und
10 Getränken.

Das Prinzip der Verbundbildung zwischen Fügepartnern beim Laserschweißen beruht darauf, daß ein der Laserquelle zugewandter Fügepartner eine für das Licht der Laserquelle, das eine spezifische Wellenlänge aufweist, ausreichende
15 Transparenz besitzt, so daß die Strahlung den darunterliegenden Fügepartner erreicht, wo sie absorbiert wird. Infolge dieser Absorption wird Wärme freigesetzt, so daß im Kontaktbereich der Fügepartner nicht nur das absorbierende, sondern auch das transparente Material lokal
20 aufschmelzen und sich partiell vermischen, wodurch nach Abkühlen ein Verbund erzeugt wird. Beide Teile werden im Ergebnis auf diese Weise miteinander verschweißt.

Die Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit ist abhängig von der Natur der Kunststoffmaterialien bzw. der
25 diesen zugrunde liegenden Polymere, von Natur und Gehalt an etwaigen lasersensitiven Zusätzen sowie von Wellenlänge und Strahlungsleistung des eingesetzten Lasers. Neben CO₂- und Excimer-Lasern kommen in dieser Technik vermehrt Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Garnet-Laser) mit
30 den charakteristischen Wellenlängen 1064 nm und 532 nm zum Einsatz. Bei der Lasermarkierung wird eine gute Erkennbarkeit - möglichst dunkel vor hellem Hintergrund - und ein hoher Kontrast gewünscht.

Lasermarkierbare bzw. laserschweißbare
35 Kunststoffmaterialien, die lasersensitive Zusätze in Form

von Farbstoffen und/oder Pigmenten enthalten, weisen generell eine mehr oder weniger ausgeprägte Färbung und/oder Intransparenz auf. Im Falle des Laserschweißens erfolgt die Ausrüstung der als laserabsorbierend einzustellenden Formmasse am häufigsten durch das Einbringen von Ruß.

In EP O 797 511 B1 werden beispielsweise lasermarkierbare Kunststoffmaterialien beschrieben, die Pigmente mit einer leitfähigen Schicht aus dotiertem Zinndioxid enthalten. Diese Pigmente, enthalten in dem Material in Konzentrationen von 0,1 bis 4 Gew.-%, basieren auf plättchenförmigen transparenten oder semitransparenten Substraten, insbesondere Schichtsilikaten wie etwa Glimmer. Transparente Thermoplaste mit derartigen Pigmenten zeigen allerdings ein metallisches Schimmern, das durch Zusatz deckender Pigmente völlig überdeckt werden kann. Mit derartigen Pigmenten können somit keine hochtransparenten lasermarkierbaren Kunststoffmaterialien hergestellt werden.

In WO 01/00719 werden lasermarkierbare Artikel beschrieben, die Antimontrioxid mit Partikelgrößen über 0,5 µm als Lasermarkierungspigment enthalten. Man erhält dunkle Markierungen auf hellem Grund und guten Kontrast. Jedoch sind die Artikel aufgrund der Teilchengröße des Pigments nicht mehr transparent.

Nur wenige Polymersysteme sind an sich und ohne weitere lasersensitive Zusätze lasermarkierbar bzw. laserschweißbar. Hierzu werden vornehmlich Polymere mit ringförmigen oder aromatischen Strukturen eingesetzt, die leicht zur Verkohlung unter Einwirkung von Laserstrahlung neigen. Derartige Polymermaterialien sind jedoch aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht witterungsstabil. Der Kontrast der Beschriftungen ist schlecht und wird nur durch Zusatz von lasersensitiven Partikeln oder Farbstoffen verbessert. Diese Polymermaterialien sind aufgrund fehlender Lasertransparenz auch nicht schweißbar.

In WO 98/28365 werden lasermarkierbare Polymerzusammensetzungen aus einem Polymethacrylat mit einem Acrylatcomonomeren und einem zweiten Polymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die ggf. noch weitere Additive enthalten können, beschrieben. Aufgrund des Gehaltes an Styrol und Maleinsäureanhydrid werden keine zusätzlichen lasersensitiven Pigmente benötigt. Die Formteile haben einen Haze von etwa 5 - 10 %. Kunststoffformkörper mit einem Haze von etwa 5 - 10 % genügen jedoch nicht den heutigen Anforderungen. Für hochtransparente Anforderungen wird ein Haze unter 1 % , mindestens jedoch unter 2 % benötigt.

In DE 10054859 A1 wird ein Verfahren zum Laserschweißen von Kunststoffformteilen beschrieben, wobei der Laserstrahl durch ein lasertransparentes Formteil I geleitet wird und in einem laserabsorbierenden Formteil II eine Erwärmung hervorruft, wodurch die Schweißung erfolgt. Die Formteile enthalten so aufeinander abgestimmte lasertransparente und laserabsorbierende Farbstoffe und Pigmente wie insbesondere Ruß, daß ein homogener Farbeindruck entsteht. Das Material ist naturgemäß nicht transparent.

Aus dem Stand der Technik sind hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien, insbesondere solche, die darüber hinaus auch noch witterungsbeständig sind, nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabenstellung zugrunde, hochtransparente lasermarkierbare und laserschweißbare Kunststoffmaterialien bereitzustellen. Insbesondere sollten lasersensitive Zusätze für Kunststoffmaterialien aufgefunden werden, mit denen diese lasermarkierbar und/oder laserschweißbar gemacht werden können, ohne daß die Transparenz des Materials beeinträchtigt wird.

Überraschend wurde gefunden, daß hochtransparente Kunststoffmaterialien durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar gemacht werden können, ohne daß die
5 Transparenz beeinträchtigt wird.

Gegenstand der Erfindung sind somit hochtransparente Kunststoffmaterialien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind.

10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien.

15 Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien mit Hilfe von nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden, wobei die Metalloxide unter hoher Scherung in die Kunststoffmatrix eingearbeitet werden.

20 Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß die aus dem Stand der Technik bekannten Lasermarkierungspigmente bezüglich ihrer Teilchengröße und ihrer Morphologie nicht für hochtransparente Systeme geeignet sind, da sie die kritische Größe von einem Viertel der Wellenlänge des
25 sichtbaren Lichts von ca. 80 nm in aller Regel deutlich überschreiten. Es sind zwar lasersensitive Pigmente mit Primärpartikeln unter 80 nm Teilchengröße bekannt, diese liegen jedoch nicht in Form isolierter Primärpartikel oder kleiner Aggregate vor, sondern sind, wie etwa im Falle von
30 Ruß, nur als hochaggregierte, teilweise agglomerierte Partikel mit deutlich größerem Teilchendurchmesser verfügbar. Die bekannten Lasermarkierungspigmente führen daher zu einer nicht unerheblichen Streuung des Lichts und somit zur Trübung des Kunststoffmaterials.

Erfindungsgemäß werden den Kunststoffmaterialien, insbesondere solchen, die an sich eine hohe Transparenz aufweisen, nanoskalige lasersensitive Metalloxide zugesetzt, um diese lasermarkierbare bzw. laserschweißbar zu machen.

Unter hochtransparenten Kunststoffmaterialien sind solche zu verstehen, die bei einer Materialstärke von 2 mm eine Transmission größer 85% und insbesondere größer 90% und einen Haze kleiner 3%, vorzugsweise kleiner 2% und insbesondere kleiner 1% aufweisen. Die Bestimmung von Transmission und Haze erfolgen nach ASTM D 1003.

Unter lasersensitiven Metalloxiden sind alle anorganisch-metallischen Oxide wie Metalloxide, Metallmischoxide, komplexe Oxide zu verstehen, die im charakteristischen Wellenlängenbereich des einzusetzenden Lasers absorbieren und die dadurch in der Lage sind, in der Kunststoffmatrix, in der sie eingebettet sind, eine lokale sichtbare Veränderung zu erzeugen.

Unter nanoskalig ist zu verstehen, daß die größte Dimension der diskreten Partikel dieser lasersensitiven Metalloxide kleiner als 1 µm, also im Nanometerbereich ist. Dabei bezieht sich diese Größendefinition auf alle möglichen Partikelmorphologien wie Primärpartikel sowie etwaige Aggregate und Agglomerate.

Bevorzugt beträgt die Partikelgröße der lasersensitiven Metalloxide 1 bis 500 nm und insbesondere 5 bis 100 nm. Bei Wahl der Partikelgröße unter 100 nm sind die Metalloxydpartikel per se nicht mehr sichtbar und beeinträchtigen die Transparenz der Kunststoffmatrix nicht.

In dem Kunststoffmaterial beträgt der Gehalt an lasersensitiven Metalloxiden zweckmäßigerweise 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf

das Kunststoffmaterial. In diesem Konzentrationsbereich wird in aller Regel und für alle in Frage kommenden Kunststoffmaterialien eine ausreichende Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit der Kunststoffmatrix bewirkt.

- 5 Bei geeigneter Wahl von Partikelgröße und Konzentration in den angegebenen Bereichen ist auch bei hochtransparenten Matrixmaterialien eine Beeinträchtigung der intrinsischen Transparenz ausgeschlossen. So ist es zweckmäßig für Metalloxide mit Partikelgrößen über 100 nm den unteren
10 Konzentrationsbereich zu wählen, während bei Partikelgrößen unter 100 nm auch höhere Konzentrationen gewählt werden können.

- Als nanoskalige lasersensitive Metalloxide zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder
15 laserschweißbaren Kunststoffmaterialien kommen vorzugsweise dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid und dotiertes Antimonoxid in Betracht.

- Besonders geeignete Metalloxide sind Indium-Zinnoxid (ITO) oder Antimon-Zinnoxid (ATO) sowie dotierte Indium- bzw.
20 Antimon-Zinnoxide. Besonders bevorzugt ist Indium-Zinnoxid und hiervon wiederum das durch einen partiellen Reduktionsprozess erhältliche "blaue" Indium-Zinnoxid. Das nichtreduzierte "gelbe" Indium-Zinnoxid kann bei höheren Konzentrationen und/oder Partikelgrößen im oberen Bereich
25 einen visuell wahrnehmbaren leicht gelblichen Farbton des Kunststoffmaterials bewirken, während das "blaue" Indium-Zinnoxid zu keiner wahrnehmbaren Farbveränderung führt.

- Die erfindungsgemäß einzusetzenden lasersensitiven Metalloxide sind an sich bekannt und auch in nanoskaliger
30 Form, also als diskrete Partikel mit Größen unter 1µm und insbesondere im hier bevorzugten Größenbereich kommerziell verfügbar, typischerweise in Form von Dispersionen.

Im Regelfall liegen die lasersensitiven Metalloxide in ihrer Lieferform als agglomerierte Partikel vor, etwa als Agglomerate, deren Teilchengröße zwischen 1 µm bis zu mehreren mm betragen kann. Diese lassen sich mittels des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens unter starker Scherung in die Kunststoffmatrix einarbeiten, wodurch die Agglomerate in die nanoskaligen Primärpartikel zerlegt werden.

Die Bestimmung des Agglomerationgrades erfolgt im Sinne der DIN 53206 (von August 1972).

10 Nanoskalige Metalloxide können beispielsweise durch pyrolytische Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in EP 1 142 830 A, EP 1 270 511 A oder DE 103 11 645 beschrieben. Weiterhin können nanoskalige Metalloxide durch Fällungsverfahren hergestellt werden, wie
15 etwa in DE 100 22 037 beschrieben.

Die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide können in praktisch alle Kunststoffsysteme eingearbeitet werden, um diesen Lasermarkierbarkeit bzw. Laserschweißbarkeit zu verleihen. Typisch sind Kunststoffmaterialien bei denen die
20 Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen, Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikonen, Polyimiden, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, PEEK, Polyphenylensulfid, Polyester (wie PET, PEN, PBT),
25 Polyethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen oder fluorhaltigen Polymeren (wie PVDF, EFEP, PTFE) basiert. Ebenfalls ist eine Einarbeitung in Blends möglich, die als Komponenten oben genannte Kunststoffe beinhalten, oder in von diesen Klassen abgeleitete Polymere, die durch
30 nachträgliche Reaktionen verändert wurden. Diese Materialien sind in großer Vielfalt bekannt und kommerziell erhältlich. Der erfindungsgemäße Vorteil der nanoskaligen Metalloxide kommt insbesondere bei hochtransparenten Kunststoffsystemen wie Polycarbonaten, transparenten
35 Polyamiden (beispielsweise Grilamid® TR55, TR90, Trogamid®

- T5000, CX7323), Polyethylenterephthalat, Polysulfon, Polyethersulfon, Cycloolefincopolymeren (Topas®, Zeonex®), Polymethylmethacrylat und deren Copolymeren zum tragen, da sie die Transparenz des Materials nicht beeinflussen. Des
- 5 weiteren sind transparentes Polystyrol und Polypropylen zu nennen, weiterhin alle teilkristallinen Kunststoffe, die durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln oder speziellen Verarbeitungsbedingungen zu transparenten Folien oder Formkörpern verarbeitet werden können.
- 10 Die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide werden allgemein hergestellt aus den Bausteinen: verzweigte und unverzweigte aliphatische (6 C- bis 14 C-Atome), alkylsubstituierte oder unsubstituierten cycloaliphatische (14 C- bis 22 C-Atome), araliphatische Diamine (C14 - C22)
- 15 und aliphatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren (C6 bis C44); letztere können teilweise durch aromatische Dicarbonsäuren ersetzt werden. Insbesondere können sich die transparenten Polyamide zusätzlich aus Monomerbausteinen mit 6 C-Atomen, 11 C-Atomen beziehungsweise 12 C-Atomen
- 20 zusammensetzen, die sich von Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren ableiten.
- Bevorzugt, aber nicht ausschließlich, werden die erfindungsgemäßen transparenten Polyamide aus den folgenden Bausteinen hergestellt: Laurinlactam oder ω -
- 25 Aminododekansäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Fettsäuren (C18 - C36; z.B. unter dem Handelsnamen Pripol®), Cyclohexandicarbonsäuren, partieller oder teilweiser Ersatz dieser aliphatischen Säuren durch Isoterephthalsäure, Terephthalsäure,
- 30 Naphthalindicarbonsäure, Tributylisophthalsäure. Des weiteren finden Verwendung Dekandiamin, Dodecandiamin, Nonandiamin, Hexamethyldiamine verzweigt, unverzweigt oder substituiert, sowie als Vertreter aus der Klasse der alkylsubstituierten/unsubstituierten cycloaliphatischen
- 35 Diamine Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(3-methyl-4-

aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, Bis-(aminocyclohexan), Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, Isophorondiamin oder auch substituierte Pentamethylen-diamine.

- 5 Beispiele für entsprechende transparente Polyamide sind etwa in EP 0 725 100 und EP 0 725 101 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind hochtransparente Kunststoffsysteme auf Basis von Polymethylmethacrylat, Bisphenol-A-Polycarbonat, Polyamid und sogenannter

- 10 Cycloolefincopolymere aus Norbornen und α -Olefinen die mit Hilfe der erfindungsgemäßen nanoskaligen Metalloxide lasermarkierbar bzw. laserschweißbar gemacht werden können, ohne Beeinträchtigung der Transparenz des Materials.

- Die erfindungsgemäßen hochtransparenten lasermarkierbaren Kunststoffmaterialien können als Formkörper, Halbzeuge, Formmassen oder Lacke vorliegen. Die erfindungsgemäßen hochtransparenten laserschweißbaren Kunststoffmaterialien liegen typischerweise als Formkörper oder Halbzeuge vor.
- 15

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien erfolgt in an sich bekannter Weise nach in der Kunststoffherstellung und Verarbeitung gängigen und üblichen Techniken und Verfahren. Dabei ist es möglich, die lasersensitiven Additive vor oder während der Polymerisation oder Polykondensation in einzelne Edukte oder Eduktgemische einzutragen oder auch während der Reaktion zuzusetzen, wobei die dem Fachmann bekannten spezifischen Herstellverfahren für die betreffenden Kunststoffe eingesetzt werden. Im Falle von Polykondensaten wie Polyamiden kann beispielsweise eine Einarbeitung des Additives in eine der Monomerkomponenten erfolgen. Diese Monomerkomponente kann dann mit den übrigen Reaktionspartnern in üblicher Weise einer Polykondensationsreaktion unterworfen werden. Weiter können
- 20
- 25
- 30

nach Bildung von Makromolekülen die entstandenen hochmolekularen Zwischen- oder Endprodukte mit den lasersensitiven Additiven versetzt werden, wobei auch in diesem Falle alle dem Fachmann geläufigen Verfahren
5 eingesetzt werden können.

Je nach Rezeptur des Kunststoffmatrixmaterials werden flüssige, halbflüssige und feste Rezepturbestandteile oder Monomere sowie gegebenenfalls erforderliche Additive wie etwa Polymerisationsinitiatoren, Stabilisatoren, (wie UV-
10 Absorber, Wärmestabilisatoren), optische Aufheller, Anstistatika, Weichmacher, Entformungshilfsmittel, Schmiermittel, Dispergierhilfsmittel, Antistatika aber auch Füll- und Verstärkungsstoffe oder Schlagzähmodifikatoren etc. in dafür üblichen Vorrichtungen und Anlagen wie
15 Reaktoren, Rührkesseln, Mischern, Walzenstühlen, Extrudern etc. gemischt und homogenisiert, gegebenenfalls geformt und danach zur Aushärtung gebracht. Die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide werden hierbei zum geeigneten Zeitpunkt in das Material eingebracht und homogen
20 eingearbeitet. Besonders bevorzugt ist die Einarbeitung der nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide in Form einer konzentrierten Vormischung (Masterbatch) mit dem gleichen oder einem kompatiblen Kunststoffmaterial.

Es ist vorteilhaft, wenn die Einarbeitung der nanoskaligen
25 lasersensitiven Metalloxide in die Kunststoffmatrix unter hoher Scherung in die Kunststoffmatrix erfolgt. Dies kann durch entsprechende Einstellung der Mischer, Walzenstühle, Extruder vorgenommen werden. Hierdurch wird eine etwaige Agglomeration oder Aggregation der nanoskaligen
30 Metalloxidpartikel zu größeren Einheiten wirksam verhindert; etwa vorhandene größere Partikel werden zerkleinert. Dem Fachmann sind die entsprechenden Techniken und die jeweils zu wählenden Verfahrensparameter geläufig.

Kunststoffformkörper und Halbzeuge sind durch Spritzgießen oder Extrudieren aus Formmassen oder durch Gussverfahren aus den Monomeren und/oder Präpolymeren erhältlich.

Die Polymerisation erfolgt nach dem Fachmann bekannten
5 Verfahren, beispielsweise durch Zusatz eines oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren und Induktion der Polymerisation durch Erwärmen oder Bestrahlen. Zur vollständigen Umsetzung des oder der Monomere kann sich ein Tempersschritt an die Polymerisation anschließen.

10 Lasermarkierbarer und laserschweißbarer Lackbeschichtungen sind durch Dispergieren von nanoskaligen lasersensitiven Oxiden in üblichen Lackformulierungen, Beschichtung und Trocknung oder Härtung der Lackschicht erhältlich.

Die Gruppe geeigneter Lacke umfasst zum Beispiel
15 Pulverlacke, physikalisch trocknende Lacke, strahlenhärtbare Lacke, ein- oder mehrkomponentige Reaktivlacke wie zum Beispiel Zweikomponenten-Polyurethanlacke.

Nach Herstellung von Kunststoffformteilen oder
20 Lacküberzügen aus den nanoskalige lasersensitive Metalloxide enthaltenden Kunststoffmaterialien lassen sich diese durch Bestrahlen mit Laserlicht markieren oder schweißen.

Die Lasermarkierung kann auf einem handelsüblichen
25 Lasermarkierungsgerät, z.B. einem Laser der Fa. Baasel, Type StarMark SMM65 mit einer durchschnittlichen Laserleistung von 65 Watt und einer Schreibgeschwindigkeit zwischen 1 und 200 mm/s erfolgen. Man legt die zu beschriftenden Formkörper in das Gerät ein und erhält nach
30 Bestrahlung mit fokussiertem Laserstrahl weiße bis dunkelgraue Schriften mit scharfen Konturen und guter Lesbarkeit auf den farblosen transparenten Substraten. In einer besonderen Ausführungsform kann der Laserstrahl

vorteilhaft auch oberhalb des Substrats fokussiert werden. Man regt dadurch eine größere Anzahl von Pigmentteilchen an und erhält bereits bei kleinen Pigmentkonzentrationen intensive kontrastreiche Schriftbilder. Die benötigte
5 Energie und die Schreibgeschwindigkeit hängen von Natur und Menge des eingesetzten lasersensitiven Oxids ab. Je höher der Oxidgehalt, desto geringer die benötigte Energie und desto größer die maximale Schreibgeschwindigkeit des Laserstrahls. Die erforderlichen Einstellungen können im
10 Einzelfall ohne weiteres ermittelt werden.

Das Laserschweißen kann auf einem handelsüblichen Lasermarkierungsgerät, z.B. einem Laser der Fa. Baasel, Type StarMark SMM65, mit einer Leistung zwischen 0,1 und 22 Ampere und einer Vorschubgeschwindigkeit zwischen 1 und 100
15 mm/s erfolgen. Bei der Einstellung von Laserenergie und Vorschubgeschwindigkeit ist darauf zu achten, dass die Leistung nicht zu hoch und die Vorschubgeschwindigkeit nicht zu klein gewählt werden, um unerwünschtes Verkohlen zu vermeiden. Bei zu geringer Leistung und zu hoher
20 Vorschubgeschwindigkeit kann die Verschweißung unzureichend sein. Auch hierzu können die erforderlichen Einstellungen im Einzelfall ohne weiteres ermittelt werden.

Zur Verschweißung von Kunststoffformkörpern oder Kunststoffhalbzeugen ist erforderlich, daß zumindest eines
25 der zu fügenden Teile zumindest im Oberflächenbereich aus erfindungsgemäßem Kunststoffmaterial besteht, wobei man die Fügefläche mit Laserlicht, für das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid sensitiv ist, bestrahlt. Zweckmäßig ist so zu verfahren, daß das dem
30 Laserstrahl zugewandte Fügeteil die Laserenergie nicht absorbiert und das zweite Fügeteil aus erfindungsgemäßem Kunststoffmaterial besteht, wodurch dieses an der Phasengrenze so stark erwärmt wird, dass beide Teile miteinander verschweißen.

Die erfindungsgemäßen hochtransparenten lasersensitiven Kunststoffmaterialien können sehr vorteilhaft zur Herstellung von lasermarkierbaren Produktionsgütern verwendet werden. Die Kennzeichnung von Produktionsgütern, hergestellt aus diesen Kunststoffmaterialien, erfolgt in der Weise, daß man diese mit Laserlicht, für das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid sensitiv ist, bestrahlt.

10 Vergleichsbeispiel A:

Als Kunststoffformmasse wird Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird Iriodin® LS800 der Firma Merck KGaA, Darmstadt, in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% verwendet.

Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 80 % und der Haze 5%.

Vergleichsbeispiel B:

20 PLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, wird auf einem 35er Extruder, Fa. Storck, mit Entgasungszone bei 240°C compoundiert und granuliert. Als lasersensitives Pigment wird Iriodin® LS800 der Firma Merck KGaA, Darmstadt, in 25 einer Konzentration von 0,2 Gew.-% verwendet.

Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 85 % und der Haze 4 %.

Beispiel 1:

Herstellung eines hochtransparenten lasersensitiven
30 Kunststoffformkörpers

Eine Kunststoffformmasse, enthaltend ein lasersensitives nanoskaliges Pigment, wird in einem Extruder aufgeschmolzen und in einer Spritzgussform zu Kunststoffplättchen gespritzt oder zu Platten, Filmen oder Rohren extrudiert.

- 5 Die Einarbeitung des lasersensitiven Pigments erfolgt unter starker Scherung um gegebenenfalls agglomerierte Partikel in nanoskalige Primärteilchen zu zerlegen.

Ausführungsform A)

- 10 Als Kunststoffformmasse wird Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird nanoskaliges Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% verwendet. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5.

Ausführungsform B)

- 20 Als Kunststoffformmasse wird PLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, eingesetzt. Als lasersensitives Pigment wird nanoskaliges Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma Nanogate in einer Konzentration von 0,001 Gew.-% verwendet. Im Falle der Extrusion kann vorteilhaft
25 auch eine höhermolekulare Formmasse vom Typ PLEXIGLAS® 7H eingesetzt werden. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 92 % und der Haze < 1 %.

Beispiel 2:

- Herstellung einer hochtransparenten lasersensitiven
30 Kunststoffformmasse

Ausführungsform A)

Trogamid® CX 7323, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich High Performance Polymers, Marl, wird mit nanoskaligem Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma
5 Nanogate als lasersensitivem Pigment in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% auf einem Extruder Berstorff ZE 2533 D bei 300°C compoundiert und granuliert. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze 1,5 %.

10 Ausführungsform B)

PLEXIGLAS® 7N, ein Handelsprodukt der Degussa AG, Geschäftsbereich Methacrylate, Darmstadt, wird mit nanoskaligem Indiumzinnoxid Nano®ITO IT-05 C5000 der Firma
15 Nanogate als lasersensitivem Pigment in einer Konzentration von 0,001 Gew.-% auf einem 35er Extruder, Fa. Storck mit Entgasungszone bei 240°C compoundiert und granuliert. Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 92 % und der Haze < 1 %.

20 Beispiel 3:Herstellung eines hochtransparenten lasersensitiven Lackes und einer Lackbeschichtung

Ausführungsform A)

Ein strahlenhärtbarer Acrylatlack aus 40 Gewichtsteilen
25 Pentaerythrit-tri-acrylat, 60 Gewichtsteilen Hexandioldiacrylat, 100 Gewichtsteilen nanoskaligem Indiumzinnoxid VP AdNano® ITO R50 der Firma der Degussa und 200 Gewichtsteilen Ethanol wird in einem Glasgefäß 66 h auf der Rollenbank unter Zusatz von Glaskugeln vom Durchmesser
30 1 mm dispergiert, nach Abtrennung der Mahlkugeln mit 2 Teilen Photoinitiator Irgacure® 184 versetzt und durch

Rakeln mit einer Drahrakel auf Kunststoffplatten aufgetragen. Die Härtung erfolgt nach kurzer Abluftzeit durch Bestrahlung mit einem handelsüblichen UV-Trockner Fusion F 400 bei einem Vorschub von 1 m/min unter Inertgas .
5 Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze < 2 %.

Ausführungsform B)

Ein physikalisch trocknender Lack wird durch Dispergieren
10 von 100 Gewichtsteilen nanoskaligem Indiumzinnoxid VP AdNano® ITO R50 der Firma der Degussa, 100 Gewichtsteilen Polymethacrylat (Degalan® 742) und 200 Gewichtsteilen Butylacetat in einem Glasgefäß unter Zusatz von Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1 mm über 66 h auf der Rollenbank
15 hergestellt. Das Beschichten erfolgt durch Rakeln mit einer 24 µm Drahrakel und Trocknen des Lacks bei Raumtemperatur .

Die Lichttransmission im sichtbaren Bereich beträgt 90 % und der Haze < 2 %.

20 Beispiel 4:

Durchführung Lasermarkierung

(Guß-PMMA mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-
25 Gehalt von 0,01 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Mitte der Plattendicke
30 eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (21,0 A) und

Schreibgeschwindigkeit (100 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

5

Der Kontrast wird mit 4 benotet.

Der Kontrast wurde mit folgendem qualitativen Verfahren bestimmt:

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 10 | Kontrastnote 0: | Keine Beschriftung möglich. |
| | Kontrastnote 1: | Es wird eine Verfärbung der Kunststoffoberfläche beobachtet, ohne das die Schrift lesbar ist. |
| | Kontrastnote 2: | Die Beschriftung ist gut lesbar. |
| 15 | Kontrastnote 3: | Die Beschriftung und der Beschriftungstext in Arial Größe 18 fett ist gut lesbar. |
| | Kontrastnote 4: | Die Beschriftung, der Beschriftungstext in Arial Größe 18 fett und der Beschriftungstext in Arial Größe 12 ist gut lesbar. |
| 20 | | |

Beispiel 5:Durchführung Lasermarkierung

(Guß-PMMA mit 0,0001 Gew.-% ITO-Gehalt)

- Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte
5 (Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-Gehalt von 0,0001 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der
10 Fokus des Laserstrahls wird 20mm oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (10 mms⁻¹) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser
15 gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

Der Kontrast wird mit 4 benotet.

Beispiel 6:20 Durchführung Lasermarkierung

(Guß-PMMA beschichtet mit 0,001 Gew.-% ITO-haltigem PMMA-Lack)

- Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte
(Abmessung 100mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA beidseitig
25 beschichtet mit einem 0,001 Gew.-% ITO-haltigem PMMA-Lack wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls
30 wird 20mm oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (21,0 A) und Schreibgeschwindigkeit

(15 mms⁻¹) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

- 5 Der Kontrast wird mit 4 benotet.

Beispiel 7:

Durchführung Lasermarkierung

(PA12 mit 0,1 Gew.-% ITO-Gehalt)

- 10 Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessung 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit einem ITO-Gehalt von 0,1 Gew.-% wird in das Werkzeug des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte
15 mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (20,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (50 mms⁻¹) eingestellt.
20 Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

Der Kontrast wird mit 4 benotet.

25 Beispiel 8:

Durchführung Lasermarkierung (PA12 mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

- Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessung 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit
30 einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird in das Werkzeug des

Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Platte mindestens 10mm Abstand zur unteren Auflagefläche des Werkzeugs hat. Der Fokus des Laserstrahls wird 20mm
5 oberhalb der Mitte der Plattendicke eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (20,0 A) und Schreibgeschwindigkeit (50 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe des gewünschten Beschriftungstextes wird der Laser gestartet. Am Ende des
10 Beschriftungsvorganges kann die Kunststoffplatte aus dem Gerät entnommen werden.

Der Kontrast wird mit 4 benotet.

Beispiel 9:

15 Durchführung Laserschweißung (Guß-PMMA mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

Eine hochtransparente lasersensitive Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus Guß-PMMA mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird mit einer zweiten
20 Kunststoffplatte aus undotiertem Guß-PMMA mit den zu verschweißenden Flächen in Kontakt gebracht. Die Platten werden so in die Schweißhalterung des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt, daß die undotierte Platte oben liegt, d.h. zuerst vom Laserstrahl durchdrungen
25 wird. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Kontaktfläche der beiden Platten eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Vorschubgeschwindigkeit (30 mms^{-1}) eingestellt. Nach Eingabe der Größe der zu verschweißenden Fläche (22*4 mm^2)
30 wird der Laser gestartet. Am Ende des Schweißvorganges können die verschweißten Kunststoffplatten aus dem Gerät entnommen werden.

Es werden Haftwerte mit der Note 4 im Handtest erreicht.

Die Haftung wird wie folgt bewertet:

- 0 Keine Haftung.
- 1 Geringfügige Haftung.
- 2 Etwas Haftung; mit geringem Aufwand zu trennen.
- 5 3 Gute Haftung; nur mit großem Aufwand und
gegebenenfalls mit Hilfe von Werkzeugen zu trennen
- 4 untrennbare Haftung; Trennung nur durch Kohäsionsbruch

Beispiel 10:

10 Durchführung Laserschweißung
(PA12 mit 0,01 Gew.-% ITO-Gehalt)

Eine hochtransparente lasersensitive Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus PA12 mit einem ITO-Gehalt von 0,01 Gew.-% wird mit einer zweiten

15 Standard-Spritzguß-Kunststoffplatte (Abmessungen 60mm*60mm*2mm) aus undotiertem PA12 mit den zu verschweißenden Flächen in Kontakt gebracht. Die Platten werden so in die Schweißhalterung des Starmark-Lasers SMM65 der Fa. Baasel-Lasertechnik eingelegt, daß die undotierte

20 Platte oben liegt, d.h. zuerst vom Laserstrahl durchdrungen wird. Der Fokus des Laserstrahls wird auf die Kontaktfläche der beiden Platten eingestellt. Am Steuergerät des Lasers werden die Parameter Frequenz (2250 Hz), Lampenstrom (22,0 A) und Vorschubgeschwindigkeit (10 mm s^{-1}) eingestellt. Nach

25 Eingabe der Größe der zu verschweißenden Fläche ($22 \times 4 \text{ mm}^2$) wird der Laser gestartet. Am Ende des Schweißvorganges können die verschweißten Kunststoffplatten aus dem Gerät entnommen werden.

Es werden Haftwerte mit der Note 4 im Handtest erreicht.

Patentansprüche

1. Hochtransparente Kunststoffmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Gehalt an nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden
5 lasermarkierbar und/oder laserschweißbar sind.
2. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der enthaltenen Metalloxide 1 bis 500 nm beträgt.
3. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 3, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der enthaltenen Metalloxide 5 bis 100 nm beträgt.
4. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Metalloxiden 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,01
15 Gew.-%, bezogen auf das Kunststoffmaterial, beträgt.
5. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges lasersensitives Metalloxid dotiertes Indiumoxid, dotiertes Zinnoxid oder dotiertes Antimonoxid
20 enthalten.
6. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges lasersensitives Metalloxid Indium-Zinnoxid oder Antimon-Zinnoxid enthalten.
- 25 7. Kunststoffmaterialien nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nanoskaliges lasersensitives Metalloxid blaues Indium-Zinnoxid enthalten.
- 30 8. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmatrix auf Poly(meth)acrylat, Polyamid, Polyurethan, Polyolefinen,

- 5 Styrolpolymeren und Styrolcopolymeren, Polycarbonat, Silikonen, Polyimiden, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyketone, Polyetherketone, Polyphenylensulfid, Polyester, Polyethylenoxid, Polyurethan, Polyolefinen oder fluorhaltigen Polymeren basiert.
9. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Polymethylmethacrylat basieren.
- 10 10. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Bisphenol-A-Polycarbonat basieren.
11. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Polyamid basieren.
- 15 12. Kunststoffmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Formkörper, Halbzeuge, Formmassen oder Lacke vorliegen.
- 20 13. Verwendung von nanoskaligen lasersensitiven Metalloxiden zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung von hochtransparenten lasermarkierbaren und/oder laserschweißbaren Kunststoffmaterialien gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide unter hoher Scherung in die Kunststoffmatrix eingearbeitet werden.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen lasersensitiven Metalloxide in Form einer konzentrierten Vormischung mit dem Kunststoffmaterial in die Kunststoffmatrix eingearbeitet werden.

16. Verfahren zur Verschweißung von Kunststoffformkörpern
oder Kunststoffhalbzeugen, wobei zumindest eines der zu
fügenden Teile zumindest im Oberflächenbereich aus
Kunststoffmaterialien gemäß den Ansprüchen 1 bis 12
5 besteht, in dem man die Fügefläche mit Laserlicht, für
das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid
sensitiv ist, bestrahlt.
17. Verwendung der Kunststoffmaterialien gemäß den
Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von
10 lasermarkierbaren Produktionsgütern.
18. Verfahren zur Kennzeichnung von Produktionsgütern,
hergestellt aus Kunststoffmaterialien gemäß den
Ansprüchen 1 bis 12, in dem man diese mit Laserlicht,
für das das im Kunststoffmaterial enthaltene Metalloxid
15 sensitiv ist, bestrahlt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B41M5/26 C08K3/22 C08K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B41M C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 02/060988 A (SOLUTIA, INC) 8 August 2002 (2002-08-08) the whole document | 1-18 |
| X | US 6 221 144 B1 (DIETZ JOHANN ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) the whole document | 1-18 |
| X | US 5 716 553 A (BERGMANN ET AL) 10 February 1998 (1998-02-10) the whole document | 1-18 |
| X | US 5 654 090 A (KAYANOKI ET AL) 5 August 1997 (1997-08-05) the whole document | 1-18 |
| | ----- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2005

Date of mailing of the international search report

12/05/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001689

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 659 844 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD) 28 June 1995 (1995-06-28) the whole document | 1-18 |
| X | DE 44 35 376 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD., OSAKA, JP; MITSUBISHI MATERIALS CORP., TOK) 27 April 1995 (1995-04-27) the whole document | 1-18 |
| X | US 5 504 133 A (MUROUCHI ET AL) 2 April 1996 (1996-04-02) the whole document | 1-18 |
| X | US 5 350 448 A (DIETZ ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) the whole document | 1-18 |
| X | WO 02/079328 A (DSM N.V.; JSR CORPORATION; JAPAN FINE COATINGS CO. LTD; YAMAGUCHI, YOSH) 10 October 2002 (2002-10-10) the whole document | 1-18 |
| X | US 2003/165680 A1 (BRADY JOHN T ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) the whole document | 1-18 |
| X | US 2002/077380 A1 (WESSELS ESTHER ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) cited in the application the whole document | 1-18 |
| X | DE 44 15 802 A1 (MERCK PATENT GMBH, 64293 DARMSTADT, DE) 9 November 1995 (1995-11-09) cited in the application the whole document | 1-18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/001689

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|---|--|
| WO 02060988 | A | 08-08-2002 | BR 0115342 A CN 1492908 A EP 1334151 A1 JP 2004518785 T MX PA03004244 A NZ 525835 A WO 02060988 A1 US 2003054160 A1 US 2002086926 A1 | 26-08-2003 28-04-2004 13-08-2003 24-06-2004 26-03-2004 25-06-2004 08-08-2002 20-03-2003 04-07-2002 |
| US 6221144 | B1 | 24-04-2001 | DE 19811693 A1 DE 19811694 A1 CN 1231310 A DE 59907330 D1 EP 0944097 A1 JP 2000026755 A | 23-09-1999 23-09-1999 13-10-1999 20-11-2003 22-09-1999 25-01-2000 |
| US 5716553 | A | 10-02-1998 | US 5545250 A | 13-08-1996 |
| US 5654090 | A | 05-08-1997 | CN 1113509 A ,C DE 19511627 A1 FR 2718457 A1 JP 3559805 B2 JP 7325201 A PH 31604 A US 5858077 A | 20-12-1995 12-10-1995 13-10-1995 02-09-2004 12-12-1995 03-11-1998 12-01-1999 |
| EP 0659844 | A | 28-06-1995 | JP 7179792 A JP 7310034 A AT 177773 T CA 2138710 A1 DE 69417184 D1 DE 69417184 T2 DK 659844 T3 EP 0659844 A1 ES 2131149 T3 GR 3030504 T3 US 5834549 A | 18-07-1995 28-11-1995 15-04-1999 23-06-1995 22-04-1999 21-10-1999 11-10-1999 28-06-1995 16-07-1999 29-10-1999 10-11-1998 |
| DE 4435376 | A1 | 27-04-1995 | JP 3321931 B2 JP 7102177 A JP 3230366 B2 JP 7242843 A DE 4447726 B4 KR 180249 B1 KR 190465 B1 US 5504133 A | 09-09-2002 18-04-1995 19-11-2001 19-09-1995 03-06-2004 15-05-1999 01-06-1999 02-04-1996 |
| US 5504133 | A | 02-04-1996 | JP 3321931 B2 JP 7102177 A JP 3230366 B2 JP 7242843 A DE 4435376 A1 DE 4447726 B4 KR 180249 B1 KR 190465 B1 | 09-09-2002 18-04-1995 19-11-2001 19-09-1995 27-04-1995 03-06-2004 15-05-1999 01-06-1999 |
| US 5350448 | A | 27-09-1994 | DE 4213747 A1 | 28-10-1993 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001689

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| US 5350448 | A | DE 4243163 A1 CN 1077729 A ,C CZ 9300717 A3 DE 59304334 D1 EP 0567868 A1 ES 2096796 T3 FI 931842 A JP 6025553 A KR 266106 B1 | 23-06-1994 27-10-1993 15-12-1993 05-12-1996 03-11-1993 16-03-1997 26-10-1993 01-02-1994 15-09-2000 |
| WO 02079328 | A 10-10-2002 | JP 2002293839 A CN 1514859 A EP 1373415 A2 WO 02079328 A2 TW 583291 B US 2004157972 A1 | 09-10-2002 21-07-2004 02-01-2004 10-10-2002 11-04-2004 12-08-2004 |
| US 2003165680 | A1 04-09-2003 | AU 2002326930 A1 EP 1451108 A1 WO 03045846 A1 US 2005065222 A1 US 2005063897 A1 | 10-06-2003 01-09-2004 05-06-2003 24-03-2005 24-03-2005 |
| US 2002077380 | A1 20-06-2002 | NL 1012476 C2 AT 274551 T AU 5855800 A CN 1361808 A ,C DE 60013298 D1 EP 1196488 A1 WO 0100719 A1 TW 581784 B | 03-01-2001 15-09-2004 31-01-2001 31-07-2002 30-09-2004 17-04-2002 04-01-2001 01-04-2004 |
| DE 4415802 | A1 09-11-1995 | AT 183142 T AU 690993 B2 AU 2523995 A BR 9507704 A CN 1147227 A ,C DE 59506606 D1 WO 9530546 A1 EP 0797511 A1 ES 2138737 T3 JP 3591654 B2 JP 10500149 T US 6214917 B1 US 6521688 B1 ZA 9503604 A | 15-08-1999 07-05-1998 29-11-1995 19-08-1997 09-04-1997 16-09-1999 16-11-1995 01-10-1997 16-01-2000 24-11-2004 06-01-1998 10-04-2001 18-02-2003 05-12-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B41M5/26 C08K3/22 C08K9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B41M C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 02/060988 A (SOLUTIA, INC) 8. August 2002 (2002-08-08) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 6 221 144 B1 (DIETZ JOHANN ET AL) 24. April 2001 (2001-04-24) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 5 716 553 A (BERGMANN ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 5 654 090 A (KAYANOKI ET AL) 5. August 1997 (1997-08-05) das ganze Dokument | 1-18 |
| | -/- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 659 844 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD) 28. Juni 1995 (1995-06-28) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | DE 44 35 376 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD., OSAKA, JP; MITSUBISHI MATERIALS CORP., TOK) 27. April 1995 (1995-04-27) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 5 504 133 A (MUROUCHI ET AL) 2. April 1996 (1996-04-02) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 5 350 448 A (DIETZ ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | WO 02/079328 A (DSM N.V.; JSR CORPORATION; JAPAN FINE COATINGS CO. LTD; YAMAGUCHI, YOSH) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 2003/165680 A1 (BRADY JOHN T ET AL) 4. September 2003 (2003-09-04) das ganze Dokument | 1-18 |
| X | US 2002/077380 A1 (WESSELS ESTHER ET AL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-18 |
| X | DE 44 15 802 A1 (MERCK PATENT GMBH, 64293 DARMSTADT, DE) 9. November 1995 (1995-11-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-18 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001689

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 02060988 A | 08-08-2002 | BR 0115342 A CN 1492908 A EP 1334151 A1 JP 2004518785 T MX PA03004244 A NZ 525835 A WO 02060988 A1 US 2003054160 A1 US 2002086926 A1 | 26-08-2003 28-04-2004 13-08-2003 24-06-2004 26-03-2004 25-06-2004 08-08-2002 20-03-2003 04-07-2002 |
| US 6221144 B1 | 24-04-2001 | DE 19811693 A1 DE 19811694 A1 CN 1231310 A DE 59907330 D1 EP 0944097 A1 JP 2000026755 A | 23-09-1999 23-09-1999 13-10-1999 20-11-2003 22-09-1999 25-01-2000 |
| US 5716553 A | 10-02-1998 | US 5545250 A | 13-08-1996 |
| US 5654090 A | 05-08-1997 | CN 1113509 A ,C DE 19511627 A1 FR 2718457 A1 JP 3559805 B2 JP 7325201 A PH 31604 A US 5858077 A | 20-12-1995 12-10-1995 13-10-1995 02-09-2004 12-12-1995 03-11-1998 12-01-1999 |
| EP 0659844 A | 28-06-1995 | JP 7179792 A JP 7310034 A AT 177773 T CA 2138710 A1 DE 69417184 D1 DE 69417184 T2 DK 659844 T3 EP 0659844 A1 ES 2131149 T3 GR 3030504 T3 US 5834549 A | 18-07-1995 28-11-1995 15-04-1999 23-06-1995 22-04-1999 21-10-1999 11-10-1999 28-06-1995 16-07-1999 29-10-1999 10-11-1998 |
| DE 4435376 A1 | 27-04-1995 | JP 3321931 B2 JP 7102177 A JP 3230366 B2 JP 7242843 A DE 4447726 B4 KR 180249 B1 KR 190465 B1 US 5504133 A | 09-09-2002 18-04-1995 19-11-2001 19-09-1995 03-06-2004 15-05-1999 01-06-1999 02-04-1996 |
| US 5504133 A | 02-04-1996 | JP 3321931 B2 JP 7102177 A JP 3230366 B2 JP 7242843 A DE 4435376 A1 DE 4447726 B4 KR 180249 B1 KR 190465 B1 | 09-09-2002 18-04-1995 19-11-2001 19-09-1995 27-04-1995 03-06-2004 15-05-1999 01-06-1999 |
| US 5350448 A | 27-09-1994 | DE 4213747 A1 | 28-10-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001689

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5350448 A | | DE 4243163 A1 | 23-06-1994 |
| | | CN 1077729 A ,C | 27-10-1993 |
| | | CZ 9300717 A3 | 15-12-1993 |
| | | DE 59304334 D1 | 05-12-1996 |
| | | EP 0567868 A1 | 03-11-1993 |
| | | ES 2096796 T3 | 16-03-1997 |
| | | FI 931842 A | 26-10-1993 |
| | | JP 6025553 A | 01-02-1994 |
| WO 02079328 A | 10-10-2002 | KR 266106 B1 | 15-09-2000 |
| | | JP 2002293839 A | 09-10-2002 |
| | | CN 1514859 A | 21-07-2004 |
| | | EP 1373415 A2 | 02-01-2004 |
| | | WO 02079328 A2 | 10-10-2002 |
| | | TW 583291 B | 11-04-2004 |
| US 2003165680 A1 | 04-09-2003 | US 2004157972 A1 | 12-08-2004 |
| | | AU 2002326930 A1 | 10-06-2003 |
| | | EP 1451108 A1 | 01-09-2004 |
| | | WO 03045846 A1 | 05-06-2003 |
| | | US 2005065222 A1 | 24-03-2005 |
| US 2002077380 A1 | 20-06-2002 | US 2005063897 A1 | 24-03-2005 |
| | | NL 1012476 C2 | 03-01-2001 |
| | | AT 274551 T | 15-09-2004 |
| | | AU 5855800 A | 31-01-2001 |
| | | CN 1361808 A ,C | 31-07-2002 |
| | | DE 60013298 D1 | 30-09-2004 |
| | | EP 1196488 A1 | 17-04-2002 |
| | | WO 0100719 A1 | 04-01-2001 |
| | | TW 581784 B | 01-04-2004 |
| DE 4415802 A1 | 09-11-1995 | AT 183142 T | 15-08-1999 |
| | | AU 690993 B2 | 07-05-1998 |
| | | AU 2523995 A | 29-11-1995 |
| | | BR 9507704 A | 19-08-1997 |
| | | CN 1147227 A ,C | 09-04-1997 |
| | | DE 59506606 D1 | 16-09-1999 |
| | | WO 9530546 A1 | 16-11-1995 |
| | | EP 0797511 A1 | 01-10-1997 |
| | | ES 2138737 T3 | 16-01-2000 |
| | | JP 3591654 B2 | 24-11-2004 |
| | | JP 10500149 T | 06-01-1998 |
| | | US 6214917 B1 | 10-04-2001 |
| | | US 6521688 B1 | 18-02-2003 |
| | | ZA 9503604 A | 05-12-1995 |